(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 11 juillet 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 02/053113 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: A61K 7/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00004

- (22) Date de dépôt international: 2 janvier 2002 (02.01.2002)
- (25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

FR

(30) Données relatives à la priorité:

01/00015

2 janvier 2001 (02.01.2001) FR

01/08759

2 juillet 2001 (02.07.2001)

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): FACK, Géraldine [FR/FR]; 94, rue Marius Aufan, F-92300 Levallois Perret (FR). GAWTREY, Jonathan [FR/FR]; 16, rue Louis Pasteur, F-92100 Boulogne-Billancout (FR). NICOLAS-MORGANTINI, Luc [FR/FR]; 5, rue du Vignet, F-60810 Rully (FR). RESTLE, Serge [FR/FR]; 38, rue du Maréchal Joffre, F-95390 Saint-Prix (FR).
- (74) Mandataire: BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- -- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: TRANSPARENT OIL-IN-WATER EMULSION COSMETIC TREATMENT COMPOSITION
- (54) Titre: COMPOSITION TRANSPARENTE DE TRAITEMENT COSMETIQUE DE TYPE EMULSION EAU-DANS-HUILE
- (57) Abstract: The invention concerns a transparent composition for cosmetic treatment of keratinous materials comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least a compound selected among polyols and mineral electrolytes, at least a volatile silicone, at least a siliconized surfactant, and at least a cationic surfactant in a concentration strictly higher than 0.5 wt. % relative to the composition total weight. The proportions of polyols and mineral electrolytes are such that the (polyol and/or electrolyte)/oil ratio is not less than 2, the oils comprising at least said volatile silicone. The invention also concerns a method for cosmetic treatment of keratinous materials using said transparent composition.
- (57) Abrégé: La présente invention concerne une composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé choisi parmi les polyols et les électrolytes minéraux, au moins une silicone volatile, au moins un tensioactif siliconé, et au moins un tensioactif cationique en une concentration strictement supérieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les propositions de polyols et d'électrolytes minéraux sont telles que le rapport (polyol(s) et/ou électrolyte(s))/huiles est supérieur ou égal à 2, les huiles comprenant au moins ladite silicone volatile. L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques utilisant cette composition transparente.



COMPOSITION TRANSPARENTE DE TRAITEMENT COSMETIQUE DE TYPE EMULSION EAU-DANS-HUILE

5

10

15

La présente invention est relative à une composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques, de type émulsion eau-dans-huile, et à un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques utilisant celle-ci.

Les émulsions de type eau-dans-huile sont bien connues dans le domaine des compositions cosmétiques.

Toutefois, ces émulsions de type eau-dans-huile sont sensibles aux changements de températures et présentent alors des problèmes de stabilité selon la température environnante. En effet, on observe une nette séparation des phases aqueuse et huileuse à faible température et à température élevée.

Des émulsions de type eau-dans-huile présentant une stabilité thermique sont déjà décrites dans le document EP 0 331 833 de Shiseido. Elles comprennent un tensioactif cationique, une phase huileuse et au moins un organopolysiloxane polyoxyéthyléné. Ces émulsions sont thermiquement stables grâce, entre autres, à l'addition d'un argile en une quantité de 0,2 à 5,0 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

25

30

20

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant dans certaines proportions, un composé choisi parmi les polyols et les électrolytes minéraux dans des émulsions de type eaudans-huile, et notamment dans des après-shampoings, qui contiennent une huile siliconée volatile, un tensioactif siliconé et un tensioactif cationique, ce dernier étant contenu en une quantité supérieure à 0,5 % en poids par rapport à la composition, on améliorait la stabilité thermique desdites compositions.

10

15

20

25

30

En outre, l'utilisation d'un tel composé dans ces compositions permet d'obtenir, comme autre résultat intéressant, des émulsions eaudans-huile transparentes. Cette utilisation permet donc d'améliorer aussi l'aspect des produits cosmétiques et de rendre le produit plus attractif pour le consommateur.

La présente invention a donc pour objet une composition transparente de traitement des matières kératiniques, de type émulsion eau-dans-huile, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé choisi parmi les polyols et les électrolytes minéraux, au moins une silicone volatile, au moins un tensioactif siliconé et au moins un tensioactif cationique en une concentration strictement supérieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques mettant en œuvre une composition transparente selon l'invention telle que décrite ci-dessous.

L'invention a encore pour objet une utilisation de la composition transparente selon l'invention comme après-shampoing.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

Selon l'invention, la composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques, de type émulsion eau-dans-huile, comprend dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé choisi parmi les polyols et les électrolytes minéraux, au moins une silicone volatile, au moins un tensioactif siliconé, et au moins un tensioactif cationique en une concentration strictement supérieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par "composition transparente", on entend une composition présentant une turbidité inférieure ou égale à 300 NTU, les NTU étant les unités néphélométriques de mesure de la turbidité.

La turbidité peut être mesurée, par exemple, avec un turbidimètre Model 2100P commercialisé par la société HACH Company, les tubes utilisés pour la mesure étant référencés AR397A cat 24347-06.

5

L'étalonnage est effectué avec de la formazine et les mesures sont effectuées à température ambiante (20 à 25 °C). Les compositions de l'invention ont de préférence une turbidité allant de 0,05 à 100 NTU.

10

La composition transparente selon l'invention présente en particulier une force minimum de résistance à la pénétration de 0,075 N, telle que mesurée par pénétrométrie, et de préférence inférieure à 50 N, mieux encore inférieure à 5 N.

Les mesures de pénétrométrie ont été effectuées avec un analyseur de texture TA-TX2 (Rhéo). Elles correspondent à des mesures de force en compression dans les conditions suivantes :

15

- déplacement d'un disque (cylindre en ébonite de diamètre 13 mm) à la vitesse de 1 mm/s et détection de la force de résistance à la compression,

20

- pénétration dans le produit à la même vitesse que ci-dessus sur une profondeur de 10 mm,

- maintien de la compression dans le produit à cette profondeur pendant 300 s, et

- retrait de la sonde et détection de la force de rupture, à la vitesse de 1 mm/s.

25

Par polyol, on entend tout composé hydrocarboné en C_3 - C_{50} , de préférence en C_3 - C_{20} , comportant au moins deux groupes hydroxyles, et de préférence de 2 à 10 groupes hydroxyles.

30

Les polyols particulièrement préférés dans la présente invention sont choisis parmi les sucres tels que le sorbitol et la glycérine, et les alkylène-polyols en C_3 - C_{20} , tels que le propylèneglycol, et les polyéthylèneglycols en C_8 - C_{20} tels que les PEG 300 et PEG 400.

La quantité de polyols est comprise de préférence dans l'intervalle allant de 15 à 55 % en poids, et notamment dans

l'intervalle allant de 20 à 50 % par rapport au poids total de la composition.

Comme électrolytes minéraux, on peut utiliser ceux bien connus dans la technique. Les électrolytes utilisés de préférence dans la présente invention sont notamment les sels hydrosolubles de métaux monovalents ou divalents et d'un acide minéral.

Plus particulièrement, on préfère utiliser les électrolytes dont la solubilité dans l'eau est comprise entre 0,1 % en poids et 300 % en poids, et mieux encore entre 5 et 50 % en poids, par rapport au poids total de la solution aqueuse.

A titre d'exemples, on peut notamment citer le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le sulfate de magnésium, les sels de sodium de l'acide phosphorique. De préférence, on utilise les sels de métaux monovalents et le chlorure de sodium est particulièrement préféré.

La quantité d'électrolytes minéraux est comprise de préférence dans l'intervalle allant de 0,1 à 20 % en poids, et notamment dans l'intervalle allant de 0,5 à 15 % par rapport au poids total de la composition.

Les proportions de polyol(s) et/ou d'électrolyte(s) sont telles que le rapport (polyol(s) et/ou électrolyte(s))/huiles est supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 et mieux encore compris entre 2 et 5.

Par huile, on entend dans la présente invention tout corps gras non miscible à l'eau, qui est liquide à température ambiante.

Selon la présente invention, les huiles comprennent au moins ladite silicone volatile, et peuvent comprendre en outre au moins l'un des composés choisis parmi les huiles végétales, les huiles animales, les huiles minérales, les huiles synthétiques, les esters d'acide gras, et leurs mélanges.

Comme huile végétale, on peut notamment mentionner l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja,

10

20

15

25

. 5

10

15

20

25

30

l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum.

Comme huile animale, on peut notamment citer le perhydrosqualène.

Comme huile minérale, on peut notamment citer l'huile de paraffine et l'huile de vaseline.

A titre d'exemples d'huile synthétique, on peut citer le squalane, les poly(α-oléfines) comme l'isododécane ou l'isohexadécane, les huiles végétales transestérifiées, les huiles fluorées, et leurs mélanges.

Comme esters d'acide gras, on peut citer, par exemple, les composés de formule R_aCOOR_b dans laquelle R_a représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R_b représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le laurate de 2-hexyldécyle, le palmitate de 2-octyl-dodécyle.

Les huiles sont contenues de préférence dans la composition selon l'invention en une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids, mieux encore comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les silicones volatiles utilisables dans l'invention sont des silicones linéaires ou cycliques, ayant une viscosité à température ambiante et sous pression atmosphérique, inférieure à 8 mm²/s (8 cSt).

La viscosité est mesurée de préférence par viscosimétrie capillaire, par exemple, à l'aide d'un viscosimètre capillaire, notamment de type Ubbelohde, à une température de 25 °C, selon la norme ASTM D445-97. On peut aussi utiliser la méthode dite de la chute de la bille.

15

20

25

Les silicones volatiles présentent généralement un point d'ébullition compris entre 60 °C et 260° C, et sont plus particulièrement choisies parmi :

(i) les silicones volatiles cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et, de préférence, 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE® 70045 V 2" par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE® 70045 V 5" par RHODIA ou sous le nom DC245 Fluid par DOW CORNING, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique:

On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5 mm²/s à 25 °C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toiletries,

Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

La composition selon l'invention comprend de préférence les silicones volatiles en une quantité comprise entre 5 et 20 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 8 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les tensioactifs siliconés utilisables dans la présente invention sont ceux bien connus de l'homme du métier. Ils peuvent être hydrosolubles, spontanément hydrodispersibles ou non hydrosolubles. De préférence, ils sont hydrosolubles ou spontanément hydrodispersibles.

Les tensioactifs siliconés sont, par exemple, choisis parmi les composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) et (V):

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
R_{2}-Si-O + Si-O + Si-O \\
CH_{3} & R_{1}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
Si-O + Si-O + Si-R_{2} \\
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$R_{1} - S_{1} - O - C_{1} - O - C_{2} - O - C_{3} - C_{4} - C_{3} - C_{4} - C_{4} - C_{5} -$$

$$R_{2} - S_{i} - O - \left\{\begin{array}{c} CH_{3} \\ S_{i} - O \\ CH_{3} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} CH_{3} \\ S_{i} - O \\ CH_{3} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} CH_{3} \\ S_{i} - O \\ CH_{3} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} CH_{3} \\ S_{i} - O \\ CH_{3} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c$$

$$R_3 - Si - \left[O - \frac{CH_3}{Si} \right]_W (OC_2H_4)_a (OC_3H_6)_b OR_4$$

$$CH_3 \qquad (IV)$$

10

$$R_{1} \xrightarrow{CH_{3}} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ -Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_$$

formules dans lesquelles:

- R_1 , identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{30} , ou phényle;
- R_2 , identique ou différent, représente - C_cH_{2c} -O- $(C_2H_4O)_a$ - $(C_3H_6O)_b$ - R_5 ou - C_cH_{2c} -O- $(C_4H_8O)_a$ - R_5 ;
- R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{12} , et de préférence un groupe méthyle;
- R₅, identique ou différent, est choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe acyle, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 12 atomes de carbone, un groupe hydroxyle, -SO₃M, -OCOR₆, aminoalcoxy en C₁-C₆ éventuellement substitué sur l'amine, aminoacyle en C₂-C₆ éventuellement substitué sur l'amine, -NHCH₂CH₂COOM, -N(CH₂CH₂COOM)₂, aminoalkyle en C₁-C₁₂ éventuellement substitué sur l'amine et sur la chaîne alkyle, carboxyacyle en C₁-C₃₀, un groupement phosphono éventuellement substitué par un ou deux groupes aminoalkyle en C₁-C₁₂ substitués, -CO(CH₂)₄COOM, -OCOCHR₇(CH₂)₄COOM, -NHCO(CH₂)₄OH, -NH₃Y;
 - M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, Na, K, Li, NH₄ ou une amine organique;
 - R₆ désigne un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀,
- R₇ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe SO₃M;
 - d varie de 1 à 10;
 - m varie de 0 à 20;
 - m' varie de 1 à 20;
 - n varie de 0 à 500;
- 30 p varie de 1 à 50;
 - q varie de 0 à 20;

15

25

30

- a varie de 0 à 50;
- b varie de 0 à 50;
- a + b est supérieur ou égal à 1;
- c varie de 0 à 4;
- 5 w varie de 1 à 100;
 - Y représente un anion minéral ou organique monovalent tel qu'un halogénure (chlorure, bromure), un sulfate, ou un carboxylate (acétate, lactate, citrate).

De préférence, on utilise des tensioactifs siliconés répondant aux formules générales (I) ou (II) telles que définies ci-dessus, et plus particulièrement, ceux répondant aux formules (I) ou (II) dans lesquelles au moins l'une des, et de préférence toutes les conditions suivantes sont satisfaites:

- c est égal à 2 ou 3;
- R, désigne le groupe méthyle;
- R₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe acétyle et de préférence un atome d'hydrogène;
- a varie de 1 à 25 et plus particulièrement de 2 à 25;
- b varie de 0 à 25, de préférence de 10 à 20;
- 20 n varie de 0 à 100;
 - p varie de 1 à 20.

Les tensioactifs siliconés les plus particulièrement préférés sont, par exemple, ceux vendus sous les dénominations commerciales FLUID DC 193 et DC 5225C par la société DOW CORNING, SILWET® L 77 par la société OSI et MAZIL® 756 par la société MAZER PPG.

Les tensioactifs siliconés sont contenus dans la présente invention en une quantité comprise entre 0,01 et 10 % en poids, mieux encore comprise entre 0,1 et 5 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition de traitement des matières kératiniques.

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques bien connus en soi, tels que les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement

10

15

polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

A titre de sels d'ammonium quaternaires, on peut notamment citer, par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (VI) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_8 & R_{10} \\ R_9 & R_{11} \end{bmatrix}^+ X^- \qquad (VI)$$

dans laquelle les radicaux R_8 à R_{11} , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène (C_2 - C_6), alkylamide, alkyl(C_{12} - C_{22})amidoalkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2 - C_6)sulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (VII) suivante:

$$\begin{bmatrix} R_{13} \\ CH_2CH_2-N(R_{15})-CO-R_{12} \end{bmatrix}^{+} X^{-}$$
(VII)

dans laquelle R₁₂ représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un

radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_{14} représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , R_{15} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates. De préférence, R_{12} et R_{13} désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_{14} désigne un radical méthyle, R_{15} désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO;

- les sels de diammonium quaternaire de formule (VIII) :

$$\begin{bmatrix} R_{16} - N - (CH_2)_3 - N - R_{21} \\ R_{18} & R_{20} \end{bmatrix}^{++} 2X^{-}$$
 (VIII)

dans laquelle R₁₆ désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates.

De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium;

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (IX) suivante:

$$R_{24} - C - (OC_{r}H_{2r})_{y} - N + (C_{t}H_{2t}O)_{x} - R_{23}$$

$$R_{22}$$
(IX)

25

10

dans laquelle:

15

20

25

30

 R_{22} est choisi parmi les radicaux alkyles en C_1 - C_6 et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C_1 - C_6 ; R_{23} est choisi parmi :

- le radical
$$R_{26}$$
— C —

- les radicaux R₂₇ hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

R₂₅ est choisi parmi:

- les radicaux R₂₉ hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

 R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés;

r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6; y est un entier valant de 1 à 10;

x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10; X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique; sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque z vaut 0 alors R_{25} désigne R_{29} .

Les radicaux alkyles R_{22} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence R_{22} désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

Lorsque R_{23} est un radical R_{27} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R₂₅ est un radical R₂₉ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

10

15

20

25

Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1. Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r, s et t, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (IX) dans laquelle:

- R₂₂ désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1;
- z est égal à 0 ou 1;
- r, s et t sont égaux à 2;
- R₂₃ est choisi parmi:

- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂,
- l'atome d'hydrogène;
- R₂₅ est choisi parmi:

- le radical
$$R_{28}$$
— C —

- l'atome d'hydrogène;
- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou

15

20

25

30

insaturés, et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényles en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (IX) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthyl-ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société REWO-WITCO.

La composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, 45 à 60% de méthylsulfate de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium et 15 à 30%

15

20

25

30

de méthylsulfate de triacyloxyéthyl-méthylammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire, on préfère en particulier ceux qui répondent à la formule (VI) dans laquelle :

 R_8 représente un groupe alkyle en C_{12-30} , de préférence en C_{14-22} , alcényle en C_{12-30} , alkyl $(C_{12}-C_{22})$ amidoalkyle (C_2-C_6) , alkyl $(C_{12}-C_{22})$ -acétate, ou un groupe aromatique tel qu'aryle ou alkylaryle en C_6-C_{12} , R_9 à R_{11} , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C_{1-8} , alcényle en C_{1-8} , alcoxy en C_{1-8} , hydroxyalkyle en C_{1-8} , polyoxyalkylène (C_2-C_6) ou alkylamide en C_{1-8} ; et

X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl (C_2-C_6) sulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates.

A titre d'exemples de ces composés particulièrement préférés, on peut notamment citer d'une part, les sels de tétraalkylammonium, notamment les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, chlorures de dialkyldiméthylammonium d'alkyltriméthylou ammonium dans lesquels le radical alkyle comporte environ de 12 à 30 de carbone, en particulier les chlorures de distéaryldiméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, d'arachidyltriméthylammonium, de stéaryltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, les sels d'alkyl(C₈-C₃₀)amidoalkyl(C₂-C₆)triméthylammonium, notamment le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK.

Les tensioactifs cationiques particulièrement préférés dans la composition de l'invention sont choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, et en particulier parmi le chlorure de béhényltriméthylammonium et le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium.

La composition de traitement cosmétique des matières kératiniques comprend de préférence le ou les tensioactifs cationiques en une quantité comprise entre 0,5 et 10 % en poids, mieux encore entre 0,8 et 8 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par "milieu cosmétiquement acceptable", on entend un milieu compatible avec toutes les matières kétatiniques telles que la peau, les cheveux, les ongles, les cils, les sourcils, les lèvres et toute autre zone du corps et du visage, mais aussi d'odeur, d'aspect et de toucher agréables.

Le milieu cosmétiquement acceptable comprend l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable choisi parmi les alcools inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol ou le n-butanol ; les alcanes en C_5 - C_{10} ; les cétones en C_{3-4} comme l'acétone et la méthyléthylcétone ; les acétates d'alkyle en C_1 - C_4 comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle ; le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane ; et leurs mélanges.

Le pH des compositions de l'invention est compris entre 3 et 12, de préférence entre 4 et 8.

Les compositions transparentes selon l'invention peuvent également contenir des additifs tels que des polymères cationiques, anioniques, non ioniques ou amphotères, des silicones non volatiles, modifiées ou non, des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwittérioniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, des filtres solaires, des parfums, des colorants, des particules organiques ou minérales, des conservateurs, des agents de stabilisation du pH.

L'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

25

10

15

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de liquides fluides ou épaissis, de gels, de crèmes, ou d'émulsions simples ou multiples.

Les compositions peuvent être utilisées, par exemple, comme shampoings, après-shampoings, produits de coloration ou de décoloration ou de permanente, produits de coiffage, soins rincés, masques de soin profond, gels douches, lotions ou crèmes de traitement du cuir chevelu, produits de rasage ou produits d'épilation.

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques qui consiste à appliquer une quantité efficace d'une composition transparente telle que décrite ci-dessus, sur les matières kératiniques, à effectuer un éventuel rinçage après un éventuel temps de pose.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition transparente peut être utilisée comme après-shampoing.

Les exemples suivants illustrent la présente invention et ne doivent être considérés en aucune manière comme limitant l'invention.

EXEMPLES

20

25

5

10

15

On a préparé des compositions transparentes d'après-shampoing à partir des ingrédients indiqués dans le tableau ci-dessous. Les teneurs indiquées sont exprimées en % en poids par rapport au poids total de la composition.

, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Cyclopentadiméthylsiloxane(1)	7	5,4	11,5
Myristate d'isopropyle	<u>-</u>	2,1	
Polydiméthyl/méthylsiloxane		:	
(18 moles d'oxyde d'éthylène/ 18 moles d'oxyde			
de propylène) ⁽²⁾ - DC 5225C de DOW		•	
CORNING	0,5 MA	0,5 MA	0,5 MA
Chlorure de palmitylamidopropyltriméthyl-			
ammonium à 60 % de MA dans le			· ·
propylèneglycol - Varisoft PATC de			
Goldschmidt	1,2 MA	2,7 MA	1,2 MA
Propylèneglycol	0,8	7,3	3,2
NaCl	•	. •	9,7
Saccharose		29,5	19,35
Glycérine	40,8	•	1,2
Eau	1.00	100	100

MA: Matières actives

5

10

On a appliqué les compositions sur les cheveux et rincé après un temps de pose d'une minute, le rinçage étant aisé. On a ensuite fait sécher les cheveux.

Les cheveux séchés sont doux et déliés au toucher, et sans résidus désagréables.

Ces compositions sont stables 2 mois à température ambiante et à 45 °C.

Les turbidités des compositions des exemples 1 et 2 sont respectivement de 75 NTU et de 90 NTU.

⁽¹⁾ DC 245 de DOW CORNING

⁽²⁾ à 10 % dans du cyclopentadiméthylsiloxane.

15

20

25

30

REVENDICATIONS

- 1. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, en ce qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé choisi parmi les polyols et les électrolytes minéraux, au moins une silicone volatile, au moins un tensioactif siliconé, et au moins un tensioactif cationique en une concentration supérieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition, et en ce que le rapport (polyol(s) et/ou électrolyte(s))/huiles est supérieur ou égal à 2, les huiles comprenant au moins ladite silicone volatile.
- 2. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport (polyol(s) et/ou électrolyte(s))/huiles est compris entre 2 et 10.
- 3. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 2, caractérisée en ce que le rapport (polyol(s) et/ou électrolyte(s))/huiles est compris entre 2 et 5.
- 4. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les huiles comprennent en outre au moins l'un des composés choisis parmi les huiles végétales, les huiles animales, les huiles minérales, les huiles synthétiques, les esters d'acide gras, et leurs mélanges.
- 5. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les huiles sont contenues en une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 6. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 5, caractérisée en ce que

10

15

20

25

30

les huiles sont contenues en une quantité comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 7. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi les sucres et les alkylène-polyols en C_3 - C_{20} .
- 8. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 7, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le propylèneglycol et les polyéthylèneglycols en C_8 - C_{20} .
- 9. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polyols sont contenus en une quantité allant de 15 à 55 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 9, caractérisée en ce que les polyols sont contenus en une quantité allant de 20 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 11. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les électrolytes minéraux sont choisis parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le sulfate de magnésium, et les sels de sodium de l'acide phosphorique.
- 12. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrolytes minéraux sont contenus en une quantité allant de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 13. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 12, caractérisé en ce que les électrolytes minéraux sont contenus en une quantité allant de 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

15

20

25

- 14. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les silicones volatiles sont des silicones linéaires ou cycliques, ayant une viscosité à température ambiante et sous pression atmosphérique, inférieure à 8 mm²/s.
- 15. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 14, caractérisée en ce que les silicones volatiles sont choisies parmi :
- les silicones volatiles cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, et
- les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5 mm²/s à 25 °C.
- 16. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend les silicones volatiles en une quantité comprise entre 5 et 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 17. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend les silicones volatiles en une quantité comprise entre 8 et 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
 - 18. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les tensioactifs siliconés sont choisis parmi les composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) et (V):

$$R_{2} - S_{i} - O = \begin{bmatrix} CH_{3} \\ S_{i} - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ S_{i} - O \end{bmatrix}$$

$$R_{2} - S_{i} - O - C_{i} -$$

$$R_{3}-Si-\left[\begin{array}{c}CH_{3}\\O-Si-\\CH_{3}\end{array}\right]_{w}(OC_{2}H_{4})_{a}(OC_{3}H_{6})_{b}OR_{4}$$
(IV)

formules dans lesquelles:

- R_1 , identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{30} , ou phényle;
- R_2 , identique ou différent, représente - C_cH_{2c} -O- $(C_2H_4O)_a$ - $(C_3H_6O)_b$ - R_5 ou - C_cH_{2c} -O- $(C_4H_8O)_a$ - R_5 ;
 - R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{12} , et de préférence un groupe méthyle;
- 15 R₅, identique ou différent, est choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe acyle, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 12 atomes de carbone, un groupe hydroxyle, -SO₃M, 20 -OCOR₆, aminoalcoxy en C₁-C₆ éventuellement substitué sur l'amine, aminoacyle en C₂-C₆ éventuellement substitué sur l'amine, -NHCH₂CH₂COOM, -N(CH₂CH₂COOM)₂, aminoalkyle en C₁-C₁₂ éventuellement substitué sur l'amine et sur la chaîne alkyle, carboxyacyle en C₁-C₃₀, un groupement phosphono éventuellement

substitué par un ou deux groupes aminoalkyle en C₁-C₁₂ substitués, -CO(CH₂)_dCOOM, -OCOCHR₁(CH₂)_dCOOM, -NHCO(CH₂)_dOH, -NH₃Y;

- M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, Na, K, Li, NH₄ ou une amine organique;

5

- R₆ désigne un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀;
- R₇ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe SO₃M;
- d varie de 1 à 10;
- m varie de 0 à 20;
- m' varie de 1 à 20;

10

- n varie de 0 à 500;
- p varie de 1 à 50;
- q varie de 0 à 20;
- a varie de 0 à 50;
- b varie de 0 à 50;

15

- a + b est supérieur ou égal à 1;
- c varie de 0 à 4;
- w varie de 1 à 100;
- Y représente un anion minéral ou organique monovalent tel qu'un halogénure, un sulfate, ou un carboxylate.

20

19. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 18, caractérisée en ce les tensioactifs siliconés sont choisis parmi ceux répondant aux formules (I) ou (II) dans lesquelles au moins l'une des, et de préférence toutes les conditions suivantes sont satisfaites:

25

- c est égal à 2 ou 3;
- R₁ désigne le groupe méthyle;
- R₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe acétyle et de préférence un atome d'hydrogène;
 - a varie de 1 à 25 et plus particulièrement de 2 à 25;

- b varie de 0 à 25;
- n varie de 0 à 100;
- p varie de 1 à 20.
- 20. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications

10

15

20

précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs siliconés en une quantité comprise entre 0,01 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 21. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs siliconés en une quantité comprise entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 22. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs siliconés en une quantité comprise entre 0,2 et 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 23. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les tensioactifs cationiques sont choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire et leurs mélanges.
- 24. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 23, caractérisée en ce que les sels d'ammonium quaternaire sont choisis parmi :
 - ceux qui présentent la formule générale (VI) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_8 & R_{10} \\ R_9 & R_{11} \end{bmatrix}^+ X^- \qquad (VI)$$

- dans laquelle les radicaux R₈ à R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₂-C₆)sulfates, alkylou alkylaryl-sulfonates;
 - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline;
 - les sels de diammonium quaternaire de formule (VIII) :

15

$$\begin{bmatrix} R_{17} & R_{19} \\ R_{16} - N - (CH_2)_3 - N - R_{21} \\ R_{18} & R_{20} \end{bmatrix}^{++} 2X^{-}$$
 (VIII)

dans laquelle R_{16} désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates;

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester.
 - 25. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 23 ou 24, caractérisée en ce les sels d'ammonium quaternaire sont choisis parmi :
 - ceux qui présentent la formule générale (VI) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_8 & R_{10} \\ R_9 & R_{11} \end{bmatrix}^+ X^- \qquad (VI)$$

dans laquelle;

R₈ représente un groupe alkyle en C₁₂₋₃₀, de préférence en C₁₄₋₂₂, alcényle en C₁₂₋₃₀, alkyl(C₁₂-C₂₂)amidoalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁₂-C₂₂)-acétate, ou un groupe aromatique tel qu'aryle ou alkylaryle en C₆-C₁₂, R₉ à R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁₋₈, alcényle en C₁₋₈, alcoxy en C₁₋₈, hydroxyalkyle en C₁₋₈, polyoxyalkylène (C₂-C₆) ou alkylamide en C₁₋₈; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₂-C₆)sulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates.

PCT/FR02/00004

5

10

15

20

25

- 26. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs cationiques en une quantité comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 27. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 26, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs cationiques en une quantité comprise entre 0,8 et 8 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 28. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle comprend les tensioactifs cationiques en une quantité comprise entre 1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 29. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement acceptable comprend l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.
- 30. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon la revendication 29, caractérisée en ce que le solvant cosmétiquement acceptable est choisi parmi les alcools inférieurs en C_1 - C_4 , les alcanes en C_5 - C_{10} , les cétones en C_{3-4} , les acétates d'alkyle en C_1 - C_4 , le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane, et leurs mélanges.
- 31. Composition transparente de traitement cosmétique des matières kératiniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs tels que des polymères cationiques, anioniques, non ioniques ou amphotères, des silicones non volatiles, modifiées ou non, des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwittérioniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, des filtres solaires, des parfums, des colorants, des particules organiques ou minérales, des conservateurs, des agents de stabilisation du pH.

- 32. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, caractérisé en ce que l'on applique sur les matières kératiniques une composition transparente de traitement cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 33. Utilisation d'une composition transparente de traitement cosmétique selon l'une quelconque des revendications, 1 à 31, comme après-shampoing.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rui/FR 02/0004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

0. 2000	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to dalm No.
P,X	WO 01 28506 A (WELLA AG) 26 April 2001 (2001-04-26) the whole document	1
A	EP 0 331 833 A (SHISEIDO CO., LTD) 13 September 1989 (1989-09-13) the whole document	1-33
A	EP 0 576 748 A (P. MERAT ET AL.) 5 January 1994 (1994-01-05) claims 1-7; examples 6,7	1
A	WO 99 66883 A (COLOR ACCESS, INC.) 29 December 1999 (1999-12-29) page 11	1

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E earlier document but published on or after the international filing date L document which may throw doubts on priority daim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 6 May 2002	Date of mailing of the international search report 14/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCI/FR 02/00004

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Calegory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
A	EP 0 782 846 A (SHISEIDO CO., LTD) 9 July 1997 (1997-07-09) example 9.17	1
A	EP 0 717 978 A (HELENE CURTIS INC.) 26 June 1996 (1996-06-26)	1
	example 3	
-		*
	-	
		•
·		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 02/00004

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0128506	A	26-04-2001	DE AU BR WO EP	19950711 A1 2834601 A 0007230 A 0128506 A1 1200047 A1	03-05-2001 30-04-2001 16-10-2001 26-04-2001 02-05-2002
EP 331833	A .	13-09-1989	JP JP DE DE DE US	1180237 A 2657504 B2 3873313 D1 3873313 T2 0331833 A1 5015469 A	18-07-1989 24-09-1997 03-09-1992 24-12-1992 13-09-1989 14-05-1991
EP 576748	Α	05-01-1994	CA EP US	2071175 A1 0576748 A1 5126136 A	13-12-1993 05-01-1994 30-06-1992
WO 9966883	A	29-12-1999	US AU CA EP WO	6117435 A 4562199 A 2300179 A1 1047371 A1 9966883 A2	12-09-2000 10-01-2000 29-12-1999 02-11-2000 29-12-1999
EP 782846	Α	09-07-1997	JP JP JP JP EP US	8323188 A 9255562 A 9276676 A 10028858 A 0782846 A2 5985177 A	10-12-1996 30-09-1997 28-10-1997 03-02-1998 09-07-1997 16-11-1999
EP 717978	A	26-06-1996	US AU AU AU CA CN EP FI NO NZ US ZA	5589177 A 709525 B2 4026395 A 688632 B2 4027195 A 2163854 A1 1138982 A 0717978 A2 955866 A 954916 A 280599 A 6022547 A 9510058 A	31-12-1996 02-09-1999 13-06-1996 12-03-1998 13-06-1996 07-06-1996 01-01-1997 26-06-1996 07-06-1996 07-06-1996 27-07-1997 08-02-2000 04-06-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

rci/FR 02/00004

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/06.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimate dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data

atégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
, X	WO 01 28506 A (WELLA AG) 26 avril 2001 (2001-04-26) le document en entier	1
A	EP 0 331 833 A (SHISEIDO CO., LTD) 13 septembre 1989 (1989-09-13) 1e document en entier	1-33
Ą	EP 0 576 748 A (P. MERAT ET AL.) 5 janvier 1994 (1994-01-05) revendications 1-7; exemples 6,7	1
A	WO 99 66883 A (COLOR ACCESS, INC.) 29 décembre 1999 (1999-12-29) page 11	1
	/	

l i	
Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens 	 document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier &' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche Internationale
6 mai 2002	14/05/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Otfice Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

pct/fr 02/0004

atégorie °	CUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes	passages pertinents	no. des revendications visées
4	EP 0 782 846 A (SHISEIDO CO., LTD) 9 juillet 1997 (1997-07-09) exemple 9.17		1
A .	EP 0 717 978 A (HELENE CURTIS INC.) 26 juin 1996 (1996-06-26) exemple 3		1
			;
·			
	-		
	·		-
			<i>:</i>
			*
		•	·
	·		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relation aux membres de familles de brevets

PCT/FR 02/0004

Date de Membre(s) de la Date de Document brevet cité publication famille de brevet(s) publication au rapport de recherche 03-05-2001 A٠ DE 19950711 A1 26-04-2001 WO 0128506 30-04-2001 2834601 A AU 0007230 A 16-10-2001 BR 26-04-2001 WO 0128506 A1 02-05-2002 EP 1200047 A1 1180237 A 18-07-198**9** EP 331833 13-09-1989 JP A 24-09-1997 2657504 B2 JP 03-09-1992 DE 3873313 D1 24-12-1992 DE 3873313 T2 EP 0331833 A1 13-09-1989 14-05-1991 US 5015469 A 13-12-1993 CA 2071175 A1 EP 576748 . **A** 05-01-1994 0576748 A1 EP 05-01-1994 30-06-1992 US 5126136 A 12-09-2000 US WO 9966883 29-12-1999 6117435 A A 4562199 A 10-01-2000 AU 29-12-1999 CA 2300179 A1 02-11-2000 1047371 A1 EP 29-12-1999 WO 9966883 A2 09-07-1997 10-12-1996 EP 782846 JP 8323188 A 30-09-1997 JP 9255562 A 9276676 A 28-10-1997 JP 03-02-1998 JP 10028858 A EP 0782846 A2 09-07-1997 16-11-1999 US 5985177 A 5589177 A US 31-12-1996 EP 717978 A 26-06-1996 709525 B2 02-09-1999 AU 13-06-1996 4026395 A AU AU 688632 B2 12-03-1998 13-06-1996 AU 4027195 A CA 07-06-1996 2163854 A1 1138982 A 01-01-1997 CN 26-06-1996 EP 0717978 A2 FI 955866 A 07-06-1996 07-06-1996 954916 A NO NZ 280599 A 27-07-1997 08-02-2000 6022547 A US 04-06-1996 ZA 9510058 A